

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SENYAWA FLAVONOID DARI Macaranga pearsonii Merr. *by* Mulyadi Tanjung

Submission date: 08-May-2018 06:09PM (UTC+0800)

Submission ID: 960729226

File name: 206-567-1-PB-Mulawarman.pdf (186.05K)

Word count: 2295

Character count: 12802

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SENYAWA FLAVONOID DARI *Macaranga pearsonii* Merr.

16 Eva Marlina^{1,2}, Tjitjik Srie Tjahjandarie², Mulyadi Tanjung²

¹ Fakultas matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Mulawarman, Jl. Barong Tongkok No.4 Samarinda 75123, Kalimantan Timur Tel./Fax. +62-541-749140, email : fmipa@unmul.ac.id

² Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Airlangga, Kampus C Mulyorejo, Surabaya 60115, Jawa Timur Tel./Fax. +62-31-5936502, email : fst@unair.ac.id

ABSTRAK

Tiga senyawa flavanon, 4'-*O*-metil-8-isoprenileriodiktiol (**1**), 4'-*O*-metil-8-isoprenilnaringenin (**2**) and Lonkocarpol A (**3**), telah diisolasi dari ekstrak metanol daun *Macaranga pearsonii* Merr. Elusidasi struktur senyawa berdasarkan data spektroskopi UV, 1D and 2D NMR, and HREISMS. Senyawa **1** – **3** ditentukan aktivitas antioksidannya terhadap peredaman radikal bebas 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH), dengan nilai IC₅₀ adalah 536,89 µM, 1226,11 µM dan 426,43 µM.

Kata Kunci: Flavonoid, *Macaranga pearsonii* Merr, Antioksidan.

PENDAHULUAN

Macaranga merupakan salah satu genus dari famili Euphorbiaceae yang terdiri dari ± 300 spesies. Tumbuhan ini tersebar di seluruh wilayah Indonesia dengan nama daerah "mahang". Penyebaran tumbuhan *Macaranga* relatif luas, selain di Indonesia, dijumpai pula di wilayah Afrika, Madagaskar, Asia, pantai timur Australia, dan kepulauan Pasifik [1].

Dari penelusuran literatur diketahui bahwa *Macaranga* menghasilkan senyawa fenolik yakni golongan flavonoid dan stilbenoid. Keunikan senyawa golongan flavonoid dan stilbenoid tumbuhan ini yakni terikatnya jenis terpenoid pada inti aromatik antara lain jenis prenil (C₅), geranil (C₁₀), farnesil (C₁₅), dan geranil geranil (C₂₀) [2][3]. Senyawa flavonoid terpenilasi yang terkandung di dalam genus *Macaranga* diantaranya turunan flavanon pada *M. triloba* [4], *M. trichocarpa* [3], *M. conivera* [5] dan *M. lowii* [6]. Senyawa turunan flavonol terdapat pada *M. gigantea* [7], *M. recurvata* [2], *M. pruinosa* [8], *M. rizhinoides* [9] dan *M. bicolor* [5]. Senyawa turunan dihidroflavon terdapat pada *M. conivera* [10], *M. ahnifolia* [11], *M. Pruinosa* [8] dan *M. lowii* [6]. Dari penelitian ini telah diisolasi tiga senyawa turunan flavanon yaitu 4'-*O*-metil-8-isoprenileriodiktiol (**1**), 4'-*O*-metil-8-isoprenilnaringenin (**2**) and Lonkocarpol A (**3**) dari ekstrak metanol daun *M. pearsonii*. Sifat antioksidan senyawa **1** - **3** diuji terhadap pereaksi

2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl (DPPH) dengan menentukan konsentrasi peredaman (IC₅₀) menggunakan metode peredaman radikal bebas [12].

METODOLOGI PENELITIAN

Tanaman

Tanaman *M. pearsonii* Merr. diambil dari hutan Samboja, Kalimantan Timur, Indonesia. Tanaman diidentifikasi di Herbarium Wanariset, Samboja.

Prosedur Kerja

Ekstraksi dan Isolasi

Sampel kering *M. pearsonii* 1,7 kg dimaserasi dengan metanol pada suhu ruang 2x1 hari. Setelah dipekatkan didapat ekstrak metanol 210 gram. Ekstrak metanol dipartisi dengan n-heksana dan etil asetat, diperoleh ekstrak etilasetat 100 gram. Ekstrak etil asetat difraksinasi dengan KCV silica gel dielus dengan n-heksana : etil asetat dengan peningkatan kepolaran (9:1, 4:1, 7:3, 1:1, dan 1:4) didapat 3 fraksi A-C. Dari fraksi B 13.08 gram dilakukan kolom kromatografi tekan dengan eluen n-heksana : etil asetat (9:1-7:3) dari analisis TLC didapat 1 spot utama. Pemurniaan lanjutan dengan kromatografi radial dengan eluen n-heksana:etil asetat dilanjutkan dengan n-heksana : kloroform diperoleh senyawa (**1**) 9 mg. Dari fraksi A 4.68 gram dipisahkan dengan kolom kromatografi tekan dengan eluen n-heksana : etil asetat (9:1 – 7:3) dari analisis TLC

fraksi A memperlihatkan 2 spot utama. Campuran 2 senyawa dipisahkan dengan kromatografi radial dengan eluen n-heksana : kloroform dan dilanjutkan dengan eluen n-heksana : aseton diperoleh senyawa (2) 23 mg dan senyawa (3) 20,4 mg.

Ketiga senyawa hasil isolasi selanjutnya ditentukan struktur molekul menggunakan spektroskopi UV, HRESIMS, 1D dan 2D NMR. Disamping penentuan struktur molekul kedua senyawa hasil isolasi dilakukan uji aktivitas antioksidan terhadap radikal DPPH.

Analisis Antioksidan

Penentuan aktivitas antioksidan terhadap hasil isolasi dilakukan menggunakan pereaksi DPPH (*2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl*) menggunakan metode spektrometer UV pada λ 517 nm. Penentuan aktivitas antioksidan dilakukan dengan cara melarutkan senyawa uji dengan metanol dalam berbagai konsentrasi sebanyak 200 μ L, kemudian, ditambahkan 200 μ L larutan buffer asetat 0,1 M (pH 5,5) dan ditambahkan 100 μ L larutan radikal DPPH 5.10^{-4} M. Penentuan diukur setelah diinkubasi selama 30 menit pada suhu kamar (37°C). Nilai IC₅₀ dapat dihitung melalui ekstrapolasi garis 50% serapan larutan radikal DPPH dari senyawa uji. Untuk menentukan sifat antioksidan senyawa hasil isolasi dibandingkan dengan senyawa kontrol positif yakni asam askorbat.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Senyawa (1) berwujud padatan putih dan spektrum UV senyawa dalam metanol memberikan serapan maksimum pada λ_{maks} (nm) 226, 253, 303 dan 330. Spektrum UV ini memberikan indikasi bahwa senyawa tersebut merupakan senyawa turunan flavanon atau dihidroflavonol dimana senyawa turunan ini memberikan serapan maksimum pada λ_{maks} : 205 nm, 223 nm, 275 nm, 301 nm, 362 nm (Innok *et.al.* 2009). Penambahan NaOH, AlCl₃, dan AlCl₃ + HCl memberikan efek batokromik yaitu bertambahnya λ_{maks} senyawa (1). Penambahan NaOH memberikan serapan pada λ_{maks} (nm) 259, 287, dan 332. Penambahan AlCl₃ memperlihatkan λ_{maks} (nm) , 304 dan 340, sedangkan penambahan (AlCl₃+HCl) 208, 251, 275, and 311. Pada penambahan AlCl₃ menunjukkan efek batokromik senyawa flavonoid secara umum yang mempunyai gugus karbonil C=O di C-4 dan hidroksi di C-5 yang membentuk

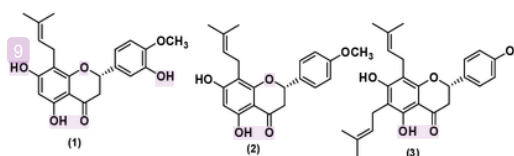
kelat dengan Al. Spektrum massa senyawa (1) memperlihatkan massa ion kuasi molekul positif m/z [M+H]⁺ 371,1456 dengan rumus molekul C₂₁H₂₃O₆. Spektrum ¹H NMR memperlihatkan 3 signal proton doublet-doublet pada δ_H 5,36 (1H, dd, $J = 12,0, 3,2$ Hz, H-2), 3,03 (1H, dd, $J = 12,0, 17,1$ Hz, H-3_{ax}), dan 2,70 (1H, dd, $J = 17,1, 3,2$ Hz, H-3_{eq}) yang merupakan karakter dari senyawa flavanon. Adanya tiga signal proton pada δ_H 6,87 (1H, d, $J = 2,4$), 6,89 (1H, d, $J = 8,4$ Hz) dan 6,82 (1H, dd, $J = 8,4, 2,4$) pada daerah aromatik karakteristik untuk 3',4'-disubstitusi pada cincin B. Spektrum ¹H NMR senyawa (1) juga mengindikasikan adanya gugus isoprenil (δ_H 5,05, 1H; 3,04, 2H; 1,55 dan 1,52, masing-masing 3H) dan satu gugus metoksi (δ_H 3,73, 3H), dan satu signal proton singlet pada δ_H 12,05 yang merupakan OH-fenol pada C-5. Analisis spektrum ¹H-NMR selanjutnya pada daerah aromatik di cincin A ditunjukkan dengan adanya satu signal proton singlet pada δ_H 5,98, menunjukkan bahwa gugus isoprenil berada pada C-6 atau C-8. Dengan analisis spektrum NMR 2D (HMOC dan HMBC), korelasi signal fenolik 5-OH (δ_H 12,05) dengan dengan 2 atom C kuarternar aromatik (δ_C 161,6, C-5; 102,3, C-4a) dan 1 atom C metin aromatik (δ_C 95,8, C-6), sehingga gugus isoprenil dipastikan berada pada C-8. Selanjutnya signal singlet dari metoksi (δ_H 3,73) berkorelasi dengan signal karbon oksiaril (δ_C 148,2), dan signal singlet dari -OH (δ_H 9,01) memiliki korelasi dengan C-2' (114,4), C-3' (146,9), C-4' (148,2) pada cincin B menunjukkan bahwa gugus metoksi pada C-4' dan gugus hidroksi pada C-3'. Dari data HR-ESI-MS, 1D dan 2D NMR, senyawa (1) diidentifikasi sebagai 4'-O-methyl-8-isoprenyleriodiktiol [5].

Senyawa (2), berupa padatan putih, UV-Vis (MeOH) : λ_{maks} nm: 209, 261, 298 and 337 sh, (MeOH+NaOH) 211, 287, and 334, (MeOH+AlCl₃) 209, 277, dan 312, (AlCl₃+HCl) 210, 282 dan 313. HR-ESI-MS m/z [M-H]⁻ 353.1380, sesuai dengan rumus molekul dari C₂₁H₂₁O₅. Data spektrum ¹H and ¹³C NMR. Spektrum ¹H NMR senyawa (2) memperlihatkan 3 signal proton doublet-doublet pada δ_H 5,35 (1H, dd, $J = 13,0, 3,0$ Hz, H-2), 3,04 (1H, dd, $J = 13,0, 17,0$ Hz, H-3_{ax}), and 2,79 (1H, dd, $J = 17,0, 3,0$ Hz, H-3_{eq}) karakteristik untuk struktur flavanon. Adanya sepasang signal doublet-doublet pada δ_H

7,36 dan 6,93 (masing-masing 2H, $J = 8,4$ Hz) pada daerah aromatik merupakan karakteristik dari substitusi para pada cincin B. Pada spektrum ^1H NMR senyawa (2) juga memperlihatkan signal untuk satu gugus isoprenil (δ_{H} 5,18, 1H; 3,28, 2H; 1,70 dan 1,68, masing-masing 3H) dan satu gugus metoksi (δ_{H} 3,82, 3H), dan satu signal proton singlet pada δ_{H} 11,99 sesuai dengan OH-fenol pada C-5. Selanjutnya analisis spektrum ^1H NMR pada daerah aromatic pada cincin A terlihat dengan adanya satu signal proton siglet (δ_{H} 6,01), menunjukkan bahwa gugus isoprenil berada pada posisi C-6 atau C-8. Dengan analisis spectrum HMQC and HMBC, korelasi dari signal dari 5-OH fenolik (δ_{H} 11,99) dengan 2 atom C aromatik kurterner y (δ_{C} 162,2, C-5; 103,2, C-4a) dan sebuah C metin aromatik (δ_{C} 96,8, C-6) korelasi ini mengindikasikan bahwa gugus isoprenil berada pada C-8. Selanjutnya, signal singlet dari metoksi (δ_{H} 3,82) memiliki korelasi dengan signal karbon oksiaril (δ_{C} 159,9), menunjukkan bahwa gugus metoksi berada pada C-4'. Dari data HR-ESI-MS, 1D and 2D NMR, senyawa (2) adalah 4'-O-metil-8-isoprenilnaringenin [6].

Senyawa (3) berwujud padatan kuning, UV/Vis (MeOH) : λ_{max} nm : 208 , 257 dan 306 sh, (MeOH+NaOH) 216, 287 dan 318 sh, (MeOH+AlCl₃) 214, 287, dan 331 sh, (AlCl₃+HCl) 211, 286, dan 330 sh. HRESIMS: m/z [M+H]⁺ 409,2015 sesuai dengan rumus molekul C₂₅H₂₉O₅. Pada data spektrum ^1H NMR ada 3 signal proton doublet-doublet pada δ_{H} 5,30 (1H, dd, $J = 13,0, 3,0$ Hz, H-2), 3,03 (1H, dd, $J = 13,0, 17,0$ Hz, H-3_{ax}), 2,79 (1H, dd, $J = 17,0, 3,0$ Hz, H-3_{eq}) yang merupakan karakter untuk struktur flavanon. Adanya sepasang signal proton doublet-doublet pada daerah aromatik ($J = 8,4$ Hz) untuk δ_{H} 7,30 dan 6,85 (masing-masing 2H), sesuai dengan signal untuk gugus *p*-hidroksifenil pada cincin B. Spektrum ^1H NMR juga memperlihatkan adanya 2 gugus isoprenil, signal-signal (δ_{H} 5,22 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, H-2''), 1,80 (3H, s, H-4''), 1,70 (3H, s, H-5''), 3,33 (1H, d, $J = 7,2$ Hz, H-1''), 3,28 (1H, d, $J = 7,2$ Hz, H-1'''), 5,20 (1H, t, $J = 7,2$ Hz, H-2'''), 1,73 (3H, s, H-4'''), 1,68 (3H, s, H-5''') dan signal proton singlet pada δ_{H} 12,30 yang juga sesuai dengan OH-fenolik pada C-5. Berdasarkan data 1D dan 2D NMR, posisi dari 2 gugus isoprenil berada

pada C-6 and C-8, dan diidentifikasi sebagai 6,8-diisoprenilnaringenin atau lonkokarpol A. Ini juga sesuai dengan data yang dibandingkan dengan lonkokarpol A from *Erythrina fusca* [13].



Gambar 1. Senyawa flavonoid dari *M. Pearsonii* Merr.

Pada analisis antioksidan dengan metode peredaman radikal bebas DPPH diperoleh aktivitas senyawa hasil isolasi sebagaimana tabel 1.

Tabel 1. Aktivitas antioksidan senyawa hasil isolasi

Senyawa	IC ₅₀ (μM)
4'-O-metil-8-isoprenileriodiktiol	536,89
4'-O-metil-8-isoprenilnaringenin	1226,11
Lonkokarpol A	426,43
Asam askorbat (kontrol positif)	31,93

Senyawa turunan flavonoid dan senyawa polifenol lainnya aktif sebagai antioksidan karena sangat reaktif sebagai donor hidrogen atau elektron. Diantara keempat senyawa hasil isolasi, macapersoniin memiliki aktivitas antioksidan yang paling tinggi. Hubungan struktur dan aktivitas antoksidan dari senyawa flavonoid sangat dipengaruhi oleh jumlah dan posisi gugus hidroksi yang terikat [14]. Dari data diketahui bahwa adanya gugus prenil pada C-6 dan C-8 meningkatkan aktivitas antioksidan lonkokarpol lebih aktif daripada 4'-O-metil-8-isoprenileriodiktiol dan 4'-O-metil-8-isoprenilnaringenin.

KESIMPULAN

Dari penelitian ini dapat disimpulkan :

- Telah dihasilkan 3 senyawa flavonoid golongan flavanon terprenilasi dari tanaman *Macaranga pearsonii* Merr. yaitu 4'-O-metil-

- 8-isoprenileriodiktiol (1), 4'-O-methyl-8-isoprenylnaringenin (2) dan lonkokarpol A (3).
2. Aktivitas antioksidan senyawa 4'-O-metil-8-isoprenileriodiktiol (1), 4'-O-metil-8-isoprenylnaringenin (2) dan lonkokarpol A (3) adalah 536,89 μM , 1226,11 μM dan 426,43 μM . Hubungan struktur senyawa hasil isolasi terhadap aktivitas antioksidan dipengaruhi oleh jumlah dan posisi dari gugus hidroksi dan peniliasinya.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kemenristek dikti yang telah member bantuan biaya Penelitian Disertasi Doktor dengan kontrak no. 182/UN17.16/PG/2015. Dan Kami juga mengucapkan terimakasih pada Herbarium Wanariset yang telah membantu dalam identifikasi tanaman.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Slik JWF, Priyono, Welzen vPC. 2000. Key to the Macaranga Thou. And Mallotus Lour. Species (Euphorbiaceae) of East Kalimantan, Indonesia. Garden's Bulletin Singapore 52: 11-87.
- [2] Tanjung M, Hakim EH, Elfahmi, Latip JM, Syah YM. 2012. Dihydroflavonol and Flavonol Derivatives from *Macaranga recurvata*. J Nat Prod Comm 7(10): 1309-1310.
- [3] Syah YM, Hakim EH, Achmad SA, Hanafi M, Ghisalberti EL. 2009. Isoprenylated Flavanones and Dihydrochalcones from *Macaranga trichocarpa*. J Nat Prod Comm 4: 63-67.
- [4] Zakaria I, Ahmat N, Jaafar FM, Widyawaruyanti A. 2012. Flavonoids with Antiplasmodial and Cytotoxic Activities of *Macaranga triloba*. J Fitoterapia 83: 968-972.
- [5] Versiani MA, Diyabalanage T, Ratnayake R, Henrich CJ, Bates SE, McMahon JB, Gustafson KR. 2011. Flavonoids from Eight Tropical Plant Species That Inhibit the Multidrug ABCG₂, J Nat Prod 74: 262-266.
- [6] Agustina W, Juliawaty LD, Hakim EH, Syah YM. 2012. Flavonoid from *Macaranga Lowi*. ITB J Sci 44 A (1) : 13-18.
- [7] Tanjung M, Hakim EH, Mujahidin D, Hanafi M, Syah YM. 2009. Macagigantin, a Farnesylated Flavonol from *Macaranga gigantea*. J Asian Nat Prod Res 11: 929-932.
- [8] Syah YM, Ghisalberti EL. 2010. Phenolic Derivatives with an Irregular Sesquiterpenyl Side Chain from *Macaranga pruinosa*. J Nat Prod Comm 5: 219-222.
- [9] Tanjung M, Mujahidin D, Hakim EH, Darmawan, Syah, YM. 2010. Geranylated flavonols from *Macaranga rhizinoides*. J Nat Prod Comm 5(8): 1209-1211.
- [10] Jang DS, Cuendet M, Pawlus AD, Kardono LBS, Kawanishi, K, Farnsworth NR, Fong HHS, Pezzuto JM, Kinghorn AD. 2004. Potential Cancer Chemopreventive constituents of the Leaves of *Macaranga triloba*, J Phytochem 65: 345-350.
- [11] Yoder BJ. 2007. Isolation and Structure Elucidation of Cytotoxic Natural Products from The Rainforest of Madagascar and Suriname, Disertation, Faculty of The Virginia Polytecnic Institute and State University.
- [12] Kulisic T, Radonic A, Katalinic V, Milos M. 2004. Use of Different Methods for Testing Antioxidative Activity of Oregano Essential Oil, J Food Chem 85: 633-640.
- [13] Innok P, Rukachaisirikul T, Suksamram A. 2009. Flavanoids and Pterocarpanes from the Bark of *Erythrina fusca*, Chem Pharm Bull 57(9): 993-996.
- [14] Seyoum A, Asres K, El-Fiky FK. 2006. Structure-Radical Scavenging Activity Relationships of Flavonoids, J. Phytochem. 65: 2058-2070.

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SENYAWA FLAVONOID DARI Macaranga pearsonii Merr.

ORIGINALITY REPORT

23%

SIMILARITY INDEX

18%

INTERNET SOURCES

14%

PUBLICATIONS

0%

STUDENT PAPERS

PRIMARY SOURCES

1

scholarsresearchlibrary.com

Internet Source

9%

2

academicjournals.org

Internet Source

4%

3

Joseph, J. Magadula. "Phytochemistry and pharmacology of the genus Macaranga: A review", Journal of Medicinal Plants Research, 2014.

Publication

2%

4

repository.unair.ac.id

Internet Source

2%

5

Pornpun Siramon. "Antioxidative and antiradical activities of Eucalyptus camaldulensis leaf oils from Thailand", Journal of Wood Science, 12/2007

Publication

1%

6

Wiert, . "Superorder Rosanae Takht., 1967", Medicinal Plants of China Korea and Japan Bioresources for Tomorrow's Drugs and

1%

Cosmetics, 2012.

Publication

7	mdpi.com Internet Source	<1%
8	www.portalgaruda.org Internet Source	<1%
9	www.repositorio.ufc.br:8080 Internet Source	<1%
10	Fiorentino, Antonio, Brigida D'Abrosca, Severina Pacifico, Annunziata Golino, Claudio Mastellone, Palma Oriano, and Pietro Monaco. "Reactive Oxygen Species Scavenging Activity of Flavone Glycosides from <i>Melilotus neapolitana</i> ", <i>Molecules</i> , 2007. Publication	<1%
11	rac.uii.ac.id Internet Source	<1%
12	Moog, Ute. "Die Reproduktion von <i>Macaranga</i> (Euphorbiaceae) in Südostasien : Bestäubung durch Thripse und Kastration durch Pflanzenameisen", Publikationsserver der Goethe-Universität Frankfurt am Main, 2003. Publication	<1%
13	ejournal.unsri.ac.id Internet Source	<1%

14

journal.itb.ac.id

Internet Source

<1%

15

repositorio.unesp.br

Internet Source

<1%

16

repository.usu.ac.id

Internet Source

<1%

17

Magalhaes, A.F.. "Twenty-three flavonoids from
Lonchocarpus subglaucescens",
Phytochemistry, 199607

Publication

<1%

Exclude quotes Off

Exclude matches Off

Exclude bibliography On

AKTIVITAS ANTIOKSIDAN SENYAWA FLAVONOID DARI Macaranga pearsonii Merr.

GRADEMARK REPORT

FINAL GRADE

/0

GENERAL COMMENTS

Instructor

PAGE 1

PAGE 2

PAGE 3

PAGE 4
